



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C04B 16/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 99/19268</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 22 avril 1999 (22.04.99)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/BE98/00149 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 8 octobre 1998 (08.10.98) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 97203209.8 15 octobre 1997 (15.10.97) EP <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> REDCO S.A. [BE/BE]; Kuiermanstraat 1, B-1880 Kapelle-op-den-Bos (BE). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> VIDTS, Dirk [BE/BE]; Bredestraat 58, B-9600 Ronse (BE). de LHONEUX, Benoît [BE/BE]; Rue A. Poupé 29, B-1367 Ramillies (BE). <b>(74) Mandataires:</b> VANDEBERG, Marie-Paule etc.; Office Kirkpatrick S.A., Avenue Wolfers 32, B-1310 La Hulpe (BE).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> SHAPED FIBRE CEMENT PRODUCTS AND REINFORCING FIBRES FOR SAME <b>(54) Titre:</b> PRODUITS FACONNES EN FIBRES-CIMENT ET FIBRES DE RENFORCEMENT POUR DE TELS PRODUITS <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns polypropylene fibres for reinforcing fibre cement products and the method for treating said fibres and the fibre cement products reinforced with such fibres. The fibres comprise, at the surface, an organic polymer deposit containing olefinic monomers and containing polar groups; said deposit is obtained by surface treatment using an aqueous dispersion of said polymers. Said fibre cement products have enhanced properties of breaking strength under stress and better resistance to cracking.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention concerne des fibres de polypropylène pour le renforcement de produits en fibres-ciment ainsi que le procédé de traitement de ces fibres et les produits en fibres-ciment renforcés par de telles fibres. Les fibres suivant l'invention comportent, en surface, un dépôt de polymères organiques comportant des monomères oléfiniques et comportant des groupes polaires; ce dépôt étant obtenu par traitement de surface à l'aide d'une dispersion aqueuse desdits polymères. Les produits en fibres-ciment suivant l'invention présentent des caractéristiques de travail de rupture améliorées ainsi qu'une meilleure résistance à la fissuration.</p>		

### **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

<b>AL</b>	Albanie	<b>ES</b>	Espagne	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slovénie
<b>AM</b>	Arménie	<b>FI</b>	Finlande	<b>LT</b>	Lituanie	<b>SK</b>	Slovaquie
<b>AT</b>	Autriche	<b>FR</b>	France	<b>LU</b>	Luxembourg	<b>SN</b>	Sénégal
<b>AU</b>	Australie	<b>GA</b>	Gabon	<b>LV</b>	Lettonie	<b>SZ</b>	Swaziland
<b>AZ</b>	Azerbaïdjan	<b>GB</b>	Royaume-Uni	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tchad
<b>BA</b>	Bosnie-Herzégovine	<b>GE</b>	Géorgie	<b>MD</b>	République de Moldova	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbade	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagascar	<b>TJ</b>	Tadjikistan
<b>BE</b>	Belgique	<b>GN</b>	Guinée	<b>MK</b>	Ex-République yougoslave	<b>TM</b>	Turkménistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Grèce		de Macédoine	<b>TR</b>	Turquie
<b>BG</b>	Bulgarie	<b>HU</b>	Hongrie	<b>ML</b>	Mali	<b>TT</b>	Trinité-et-Tobago
<b>BJ</b>	Bénin	<b>IE</b>	Irlande	<b>MN</b>	Mongolie	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brésil	<b>IL</b>	Israël	<b>MR</b>	Mauritanie	<b>UG</b>	Ouganda
<b>BY</b>	Bélarus	<b>IS</b>	Islande	<b>MW</b>	Malawi	<b>US</b>	Etats-Unis d'Amérique
<b>CA</b>	Canada	<b>IT</b>	Italie	<b>MX</b>	Mexique	<b>UZ</b>	Ouzbékistan
<b>CF</b>	République centrafricaine	<b>JP</b>	Japon	<b>NE</b>	Niger	<b>VN</b>	Viet Nam
<b>CG</b>	Congo	<b>KE</b>	Kenya	<b>NL</b>	Pays-Bas	<b>YU</b>	Yougoslavie
<b>CH</b>	Suisse	<b>KG</b>	Kirghizistan	<b>NO</b>	Norvège	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	République populaire démocratique de Corée	<b>NZ</b>	Nouvelle-Zélande		
<b>CM</b>	Cameroun			<b>PL</b>	Pologne		
<b>CN</b>	Chine	<b>KR</b>	République de Corée	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CU</b>	Cuba	<b>KZ</b>	Kazakstan	<b>RO</b>	Roumanie		
<b>CZ</b>	République tchèque	<b>LC</b>	Sainte-Lucie	<b>RU</b>	Fédération de Russie		
<b>DE</b>	Allemagne	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Soudan		
<b>DK</b>	Danemark	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Suède		
<b>EE</b>	Estonie	<b>LR</b>	Libéria	<b>SG</b>	Singapour		

Produits façonnés en fibres-ciment et fibres de  
renforcement pour de tels produits

La présente invention concerne une nouvelle fibre  
5 de renforcement pour produits façonnés en fibres-ciment, un  
procédé de traitement de cette fibre, ainsi que les produits  
en fibres-ciment renforcés par cette fibre.

On réalise en fibres-ciment des produits solides  
façonnés les plus divers tels que, entre autres, des  
10 éléments de toiture et de façade tels que des ardoises, des  
plaques planes ou ondulées, des tubes et des réservoirs de  
stockage.

Ces produits solides façonnés sont fabriqués au  
départ d'une suspension aqueuse à prise hydraulique  
15 comportant des liants hydrauliques, des fibres de  
renforcement et éventuellement des charges. Cette suspension  
aqueuse est mélangée afin d'obtenir une distribution en  
substance uniforme des composants. La suspension est alors  
égouttée. Le produit frais ainsi obtenu peut ensuite être  
20 façonné, par exemple en forme de plaque plane, plaque  
ondulée ou en forme de tube. Par la suite, on laisse durcir  
le produit frais façonné dans des conditions atmosphériques  
ou bien encore dans des conditions de pression, de  
température et d'humidité spécifiques.

25 Le procédé de fabrication le plus répandu est le  
procédé Hatschek, dont la technologie, appliquée à l'origine  
à l'amiante-ciment, est décrite exhaustivement dans  
l'ouvrage "Asbestzement" de Harald Klos (Springer Verlag,  
1967). D'autres procédés de fabrication sont, par exemple,  
30 les procédés Magnani, Mazza, Flow-on, d'extrusion et  
d'injection.

Le procédé Hatschek est basé sur l'utilisation  
de machines d'égouttage à tamis cylindrique. Dans ce  
procédé, un mat provenant d'une suspension diluée d'amiante

et de ciment contenue dans un cuvier est transféré à un feutre, par l'intermédiaire d'un égouttoir cylindrique, et est ensuite enroulé jusqu'à l'épaisseur requise à l'aide de cylindres de formage. Pour la fabrication de feuilles  
5 ondulées, la feuille d'amiante-ciment formée sur le cylindre de formage est tranchée et détachée de ce cylindre après que l'épaisseur souhaitée a été atteinte. Cette feuille est ensuite façonnée et mise à durcir entre des formes en métal ondulé huilé.

10 Pour certaines applications il s'avère utile de comprimer le produit frais après sa mise en forme mais avant son durcissement (post-compression). On fait ainsi la distinction entre les produits façonnés en fibres-ciment non comprimés et les produits façonnés en fibres-ciment  
15 comprimés. Les produits façonnés en fibres-ciment comprimés ont été comprimés entre leur mise en forme et leur durcissement, sous une pression égale ou supérieure à 4,9 MPa (50 kgf/cm<sup>2</sup>). Habituellement, ces produits façonnés en fibres-ciment comprimés ont été soumis à l'état frais à des  
20 pressions entre 9,8 MPa et 24,5 MPa (entre 100 et 250 kgf/cm<sup>2</sup>).

L'amiante présente tant des propriétés de renforcement dues à sa résistance à la traction propre que des qualités de mise en œuvre en relation avec l'excellente  
25 aptitude à la dispersion dans une suspension aqueuse de ciment. Pendant le stade d'égouttage, en raison des bonnes propriétés de filtration et de la bonne affinité pour le ciment, les fibres d'amiante peuvent retenir les fines particules en suspension du mélange composite en cours de  
30 façonnage. Dans le produit final hydraté, la haute résistance en traction combinée avec le module d'élasticité élevé et le faible allongement à la rupture contribuent à conférer aux produits manufacturés en amiante-ciment leur haute résistance en flexion connue.

Toutefois, l'amiante est devenu un composant indésirable pour des raisons tenant à l'environnement et à la santé et des efforts importants ont été consacrés à des tentatives de le remplacer.

5 Il est dès lors souhaitable d'utiliser de nouvelles fibres comme agents de renforcement et aussi comme auxiliaires de mise en œuvre à utiliser avec les liants hydrauliques, par exemple pour le renforcement du ciment.

10 On n'a découvert aucune fibre naturelle ou synthétique manifestant toutes les propriétés des fibres d'amiante. La résistance aux alcalis dans les solutions saturées d'hydroxyde de calcium est un critère particulier auquel doivent répondre les fibres de renforcement.

15 Il est encore important que les fibres puissent être dispersées aisément dans une suspension aqueuse diluée de ciment et restent aussi dispersées uniformément lors de l'apport d'autres additifs lorsque ces fibres doivent être mises en œuvre par des techniques d'égouttage pour donner des produits en fibres-ciment. La bonne dispersion des  
20 fibres est importante à la fois pour qu'elles ne forment pas d'agglomérats et que la densité de fibres soit homogène dans le produit en fibres-ciment fini, mais aussi pour que les fibres ne s'orientent pas dans une direction commune.

25 En effet, si les fibres adoptaient une direction préférentielle, le produit en fibres-ciment aurait alors une résistance différente selon la direction de la force de rupture.

30 La littérature contient déjà d'innombrables publications à propos de l'utilisation de diverses fibres organiques et inorganiques naturelles ou synthétiques. Les fibres faites de cellulose, de polyamide, de polyester, de polyacrylonitrile, de polypropylène et de poly(alcool vinylique), entre autres, ont déjà fait l'objet d'investigations pour le renforcement du ciment. De même,

on connaît des travaux sur des fibres faites de verre, d'acier, d'aramide et de carbone. Parmi toutes ces fibres, aucune n'a jusqu'à présent toutes les propriétés requises, spécialement pour le ciment.

5                   Par exemple, le verre a une faible stabilité chimique, l'acier manifeste de la corrosion et a une densité trop élevée, le carbone est trop cassant, adhère mal et est de prix élevé, la cellulose a une durabilité insuffisante, et le polyéthylène et le polypropylène ordinaire ont une  
10                   résistance en traction insuffisante.

                  Parmi les fibres de renforcement actuellement utilisées, les fibres de polyacrylonitrile (PAN) et d'alcool polyvinylique (PVA) sont généralement préférées. Isolément ou en combinaison, ces fibres permettent de procurer un  
15                   produit façonné en fibres-ciment ayant une résistance à la traction élevée en combinaison avec une ductilité acceptable. Malheureusement, les fibres de PAN et de PVA sont coûteuses et augmentent considérablement le prix de revient des produits en fibres-ciment les contenant.

20                   Les fibres de polypropylène, ont une excellente résistance aux alcalis, même à des températures pouvant aller jusque 110° C. Ce sont des fibres durables et peu coûteuses. Cependant, il est généralement affirmé que les fibres de polypropylène sont techniquement insuffisantes  
25                   lorsqu'il s'agit de renforcer des matériaux dont la matrice à base de ciment est relativement cassante.

                  On a déjà cherché à améliorer les propriétés des fibres de polypropylène notamment par l'incorporation d'additifs dans la masse des fibres. Le document JP 6-219797  
30                   de Daiwabo Create décrit des fibres de polypropylène bicomposantes contenant dans leur partie périphérique du carbonate de calcium. Dans GB-2.030.891, des particules dissemblables sont enchâssées par bombardement dans des fibres thermoplastiques.

Les documents GB-2 021 552, WO 94/20654, EP-A-0 240 167, et WO 87/04144 décrivent des produits à prise hydraulique dont les fibres de renforcement sont réalisées au départ de polymère modifié. Les fibres sont donc à chaque  
5 fois modifiées dans la masse, ce qui entraîne de nombreux désavantages.

Cette incorporation d'additifs dans la masse même des fibres de polypropylène augmente les coûts de fabrication et entraîne une modification des  
10 caractéristiques mécaniques de la fibre de renforcement, notamment en diminuant sa ténacité.

Le document EP 0 310 100 décrit également des fibres de polyoléfine contenant des particules inorganiques enchâssées dans la masse de la fibre, aucune des particules  
15 n'étant exposée à la surface de la fibre. Ces fibres sont fabriquée au départ d'un film qui peut avoir subi certain traitements de surface. Les traitements de surface mentionnés consistent en des modifications chimiques, électriques ou mécaniques de la fibre. Ce document mentionne  
20 également l'application de surfactants à la surface de la fibre.

On connaît encore des fibres de polypropylène stéréorégulier ayant une résistance à la traction élevée, (EP 0 525 737 de Daiwabo). Dans le brevet EP-A-0 537 129  
25 sont décrits des produits manufacturés façonnés solides en ciment renforcés par ce type de fibres de polypropylène.

Un problème encore rencontré dans les produits en fibres-ciment en plaques renforcés par ce type de fibres est l'apparition de fissures dans les bords de la plaque en  
30 particulier au cours du vieillissement à long terme de ces produits.

D'autre part, le travail de rupture a une importance considérable pour l'utilisation des produits en fibres-ciment. Une valeur élevée (produit à haute ductilité)

est recherchée. Une haute ductilité est, en outre, importante afin de pouvoir, le cas échéant, usiner les pièces en fibres-ciment : forer, clouer, scier, etc. Enfin, la sécurité au cours de l'utilisation des produits, tels que  
5 les toitures, s'en trouve également augmentée, car on évite ainsi des ruptures trop rapides ou trop violentes sous charge.

Dans les produits en fibres-ciment non comprimés, renforcés par des fibres de polypropylène, le travail de  
10 rupture a généralement une valeur très faible.

Au vu des raisons énumérées ci-dessus, en particulier à cause de leur faible résistance à la fissuration et de leur faible travail de rupture, l'utilisation des produits en fibres-ciment comprimés et non  
15 comprimés, dont les fibres de renforcement sont des fibres de polypropylène, est restée jusqu'à présent très limitée.

On peut noter que certaines fibres de polypropylène sont utilisées, en faible quantité, dans des produits en béton, pour réduire la fissuration du béton. On  
20 connaît par exemple une fibre commercialisée sous le nom Crackstop®. Ce type de fibre a des propriétés mécaniques insuffisantes et est donc totalement inadéquat pour renforcer des produits en fibres-ciment, tels que des éléments de toiture ou de façade.

En effet, les produits en fibres-ciment sont caractérisés par un très grand rapport surface/épaisseur. Le problème de fissuration de tels produits est donc complètement différent de celui de produits massifs en  
25 béton. Dans les produits en fibres-ciment, les fibres  
30 doivent réellement remplir une fonction de renforcement, alors que dans les produits en béton, la quantité de fibres est nettement moins importante et ne remplit pas réellement cette fonction de renforcement. De plus, les proportions des différents constituants, notamment de ciment, sont très



différentes dans les produits en fibres-ciment et dans les produits en béton. De même, les conditions de mises en œuvre et les conditions d'utilisation sont tout à fait différentes.

5                   On a maintenant découvert de façon inattendue et surprenante que des fibres de polypropylène, même ordinaire, mais ayant subi un simple traitement de surface à l'aide d'une dispersion aqueuse de polymères, donnent de bons résultats, c'est-à-dire qu'il est possible de réaliser un  
10 produit façonné en fibres-ciment présentant un travail de rupture élevé et une bonne résistance à la fissuration, au moyen de fibres de polypropylène ayant subi ce traitement de surface.

                  L'invention a pour but de procurer des produits  
15 façonnés en fibres-ciment qui évitent les inconvénients propres à l'état de la technique connu.

                  Un des buts de l'invention est notamment de procurer un produit façonné en fibres-ciment présentant de bonnes propriétés mécaniques, tels qu'un travail de rupture  
20 élevé et une bonne résistance à la fissuration, à bas prix de revient.

                  La présente invention a pour objet une fibre de polypropylène pour le renforcement de produits façonnés en fibres-ciment fabriqués au moyen d'une composition à prise  
25 hydraulique comprenant notamment de l'eau, des liants hydrauliques et des fibres de renforcement. Les fibres suivant l'invention comprennent un dépôt de polymère organique comportant des monomères oléfiniques et comportant des groupes polaires, ce dépôt ayant été appliqué par  
30 traitement de surface à l'aide d'une dispersion aqueuse de ce polymère.

                  Suivant un mode d'exécution, ladite dispersion aqueuse comporte, seul ou en mélange, un polymère organique choisi parmi les homopolymères et copolymères de monomères

oléfiniques modifiés après synthèse (par exemple par greffage) par des groupes polaires.

Les dits groupes polaires sont choisis, par exemple, parmi l'anhydride maléique, l'acide acrylique, ou  
5 l'acide méthacrylique.

Ladite dispersion aqueuse peut aussi comporter, seul ou en mélange, un polymère organique choisi parmi les homopolymères et copolymères de monomères oléfiniques modifiés par oxydation.

10 Ladite dispersion peut encore comporter, seul ou en mélange, un polymère organique choisi parmi les copolymères d'un monomère oléfinique et d'un monomère polaire, tel que, par exemple, l'acide méthacrylique et l'acide acrylique, éventuellement neutralisé par des ions.

15 D'une manière avantageuse, les fibres de polypropylène ayant subi ledit traitement comprennent de 0.05 à 5% en poids et de préférence de 0.15 à 1.5 % en poids du dit dépôt de polymère organique comportant des groupes polaires, par rapport au poids de fibre.

20 Les fibres de polypropylène suivant l'invention, ont, de manière préférée, un denier (d) compris entre 0.5 et 10, et de manière encore plus préférée entre 0.5 et 2.

Les fibres peuvent être coupées avantageusement en longueur pouvant aller de 2 à 20 mm; de préférence la  
25 longueur des fibres s'échelonne de 5 à 10 mm. La section des fibres peut être circulaire ou de forme irrégulière, par exemple en forme de X ou Y. Les fibres peuvent être crêpées pendant qu'elles sont étirées ou après. La technique de crêpage des fibres peut inclure des opérations telles que  
30 la fausse torsion, le traitement d'enchevêtrement par courant d'air (comprenant le traitement TASLAN) ou le traitement par compression (à savoir à la boîte de bourrage).

Les fibres suivant l'invention peuvent également

être obtenues par fibrillation d'un film de polypropylène extrudé. Les fibres peuvent alors présenter une forme de ruban.

Les fibres de renforcement peuvent être obtenues  
5 au départ de résine de tout type de polypropylène couramment utilisé.

Les fibres de polypropylène, ou une partie des fibres de polypropylène, peuvent éventuellement comprendre des charges. Elles peuvent éventuellement comprendre, en  
10 outre, un agent d'hydrophilisation tel qu'un sel de métal alcalin d'alcoylphosphate, tel qu'un sel de sodium ou de potassium, comportant avantageusement de 8 à 18 atomes de carbone.

Suivant une variante d'exécution, les fibres  
15 suivant l'invention, ou une partie des fibres suivant l'invention, peuvent être constituées de polypropylène hautement cristallin ayant, par exemple, une résistance à la rupture à l'état de fibres supérieure à  $490 \text{ N/mm}^2$ , un rapport du poids moléculaire moyen en masse au poids  
20 moléculaire moyen en nombre ( $Q$ )  $<$  à 4,5, une teneur en constituants insolubles (HI) comprise entre 97 et 100 et une fraction de pentades isotactiques en moles (IPF) comprise entre 94 et 100.

Suivant une autre forme d'exécution de  
25 l'invention, les fibres de renforcement, ou une partie des fibres de renforcement, peuvent être des fibres de polypropylène bicomposantes, consistant, par exemple, en un noyau et une couche extérieure, dont la couche extérieure contient des particules de carbonate de métaux alcalino-  
30 terreux, tels que par exemple, le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium ou leurs mélanges.

La présente invention a également pour objet un procédé de traitement de surface de fibres de polypropylène pour le renforcement de produits en fibres-ciment; ce

procédé consistant à mettre des fibres de polypropylène en contact avec une dispersion aqueuse de polymères organiques comportant des monomères oléfiniques et comportant des groupes polaires.

5 D'une manière préférée, la concentration de la dispersion aqueuse est de 0.5 à 40% de polymères organiques.

D'une manière particulièrement avantageuse, ledit traitement de surface est réalisé par mise en contact des fibres avec un rouleau applicateur plongeant dans un bain  
10 de traitement comportant ladite dispersion aqueuse. Toutes autres formes de traitement peuvent être envisagées telles que les applications par trempage, par aspersion, ou par rideau.

Suivant la technique utilisé pour le traitement  
15 de surface, la concentration de la dispersion doit être ajustée. Pour des traitements par bains, la dispersion aqueuse a de préférence une concentration en polymères organiques comprise entre 0.5 et 10% en matières sèches. Pour des traitements de surface par aspersion, des  
20 concentrations préférées de la dispersion sont par exemple comprises entre 10 et 40% en matière sèche.

Ledit traitement de surface est réalisé, au choix, avant, pendant ou après l'étape d'étirage des fibres. Suivant le cas, le traitement est réalisé sur les fibres  
25 chaudes ou refroidies.

Plusieurs traitements de surface peuvent éventuellement être prévus lors de la fabrication des fibres de renforcement. Généralement, le bain de traitement peut être réglé entre 20 et 80°C.

30 La présente invention a aussi pour objet des produits façonnés en fibres-ciment comportant des fibres de renforcement telles que décrites ci-dessus et des fibres de renforcement traitées par le procédé décrit ci-dessus.

De manière préférée, les produits en fibres-

ciment comprennent de 0.3 à 4% et de manière encore préférée de 0.5 à 2.5 % en poids par rapport au mélange sec total initial, de fibres de polypropylène suivant l'invention.

Les produits en fibres-ciment conformes à  
5 l'invention peuvent comprendre de surcroît des fibres inorganiques ou des fibres organiques autres que les fibres de polypropylène suivant l'invention.

Des exemples de fibres organiques pouvant être  
utilisées en combinaison avec des fibres de polypropylène  
10 traitées sont les fibres de polyacrylonitrile, de poly(alcool vinylique), de polyamide, de polyester, d'aramide, de carbone et de polyoléfines.

Des exemples de fibres inorganiques pouvant être  
utilisées en combinaison avec des fibres de polypropylène  
15 traitées sont les fibres de verre, la laine de roche, la laine de laitier, les fibres de wollastonite, les fibres de céramique et analogues.

Pour des raisons de simplicité, il est fait  
référence au ciment comme liant préféré dans la présente  
20 description. Toutefois, tous les autres liants à prise hydraulique peuvent être utilisés au lieu du ciment. Les liants à prise hydraulique appropriés sont à entendre comme étant des matériaux qui contiennent un ciment inorganique et/ou un liant ou adhésif inorganique qui durcit par  
25 hydratation. Des liants particulièrement appropriés qui durcissent par hydratation sont notamment, par exemple, le ciment Portland, le ciment à haute teneur en alumine, le ciment Portland de fer, le ciment de trass, le ciment de laitier, le plâtre, les silicates de calcium formés par  
30 traitement à l'autoclave et les combinaisons de liants particuliers.

Des charges et additifs les plus divers qui, par exemple, peuvent améliorer le comportement d'égouttage des suspensions sur les machines d'égouttage, sont fréquemment

ajoutés aux liants. Des additifs possibles sont des matériaux tels que les cendres volantes, la silice amorphe, le quartz moulu, la roche moulue, les argiles, les laitiers de haut-fourneau, les carbonates, les pouzzolanes, etc. La  
5 quantité totale de charges est, de préférence, inférieure à 50 % en poids par rapport au poids total initial à l'état sec du produit.

Le produit suivant l'invention peut encore comporter, en outre, des fibres de mise en œuvre de  
10 préférence, en une quantité égale ou inférieure à 10 % en poids par rapport au poids total initial à l'état sec du produit.

Le produit suivant l'invention peut, par exemple, être un élément de toiture ou de façade, telle  
15 qu'une plaque plane, une plaque ondulée, ou tous autres éléments accessoires de formes diverses.

L'invention est décrite ci-après de façon plus détaillée à l'aide d'exemples particuliers de réalisation.  
20

#### EXEMPLES

Dans les exemples suivants, des produits en fibres-ciment renforcés par des fibres de polypropylène traitées suivant l'invention, sont comparés à des produits  
25 en fibres-ciment réalisés avec les mêmes fibres de polypropylène non traitées.

#### Bains de traitement utilisés

30 Bain 1) : Composition MICHEM® emulsion 94340-E de Michelman Int'l & Co., diluée avec de l'eau, jusqu'à une concentration de 4% de matières sèches.

Celle-ci est une dispersion aqueuse comportant du polypropylène greffé à l'anhydride maléique du type

Epolene® E-43 de Eastman Chemical. La dispersion a les caractéristiques suivantes :

- agents émulsifiants : non ioniques
- taille moyenne des particules : 40 nm
- 5 - pH : 7.5 - 9.0

Bain 2) : même composition que le bain 1), diluée à 4%, à laquelle a été ajouté 0.1 % de surfactant du type Silwet® L-77 de OSI Specialities (alpha-1,1,1,3,5,5,5-Heptaméthyl-trisiloxanylpropyl-omega méthoxy-poly(éthylène-oxyde)).

Bain 3) : composition n° M 59840 de Michelman Int'l & Co., diluée avec de l'eau jusqu'à une concentration de 4% de matières sèches, à laquelle a été ajouté 0.1 % de surfactant du type Silwet® L-77 de OSI Specialities.

La composition n° M 59840 est une dispersion aqueuse comportant un copolymère d'éthylène-propylène greffé à l'anhydride maléique du type A-C® X 597 de Allied Signal.

20 Bain 4) : composition n° M 93935 de Michelman Int'l & Co., diluée avec de l'eau jusqu'à une concentration de 4% de matières sèches, à laquelle a été ajouté 0.1 % de surfactant du type Silwet® L-77 de OSI Specialities.

La composition M 93935 est une dispersion aqueuse comportant un polyéthylène haute densité (HDPE) oxydé du type AC® 392 HDPE de Allied Signal. La dispersion a les caractéristiques suivantes :

- agents émulsifiants : non ioniques
- taille moyenne des particules : 40 nm
- 30 - pH : 9.0 - 10.5

Bain 5) : Composition Aquacer 524 de Byk-Cera, diluée avec de l'eau jusqu'à une concentration de 4% de matières sèches.

Celle-ci est une dispersion aqueuse comportant du polypropylène greffé à l'anhydride maléique du type Epolene® E-43 de Eastman Chemical. La dispersion comporte des agents émulsifiants anioniques.

5

Bain 6) : composition Aquacer 841 de Byk-Cera, diluée avec de l'eau jusqu'à une concentration de 4% de matières sèches.

Celle-ci est une dispersion aqueuse comportant du polypropylène greffé à l'anhydride maléique du type Epolene® E-43 de Eastman Chemical. La dispersion comporte des agents émulsifiants cationiques.

10

Bain 7) : même composition que le bain 1) mais diluée jusqu'à une concentration en matières sèches (polypropylène greffé) de 0.2 %.

15

Bain 8) : même composition que le bain 1) mais diluée jusqu'à une concentration en matières sèches (polypropylène greffé) de 1.0 %.

20

Bain 9) : Composition Aquaseal® 1127 de Paramelt B.V., diluée jusqu'à une concentration en matières sèches de 1%.

Cette composition est une dispersion aqueuse d'un copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique.

25

Bain 10) : même composition que pour le bain 9) mais diluée jusqu'à une concentration en matières sèches (copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique) de 4%.

Bain 11) : Composition Aquaseal® 1088 de Paramelt B.V., diluée jusqu'à une concentration en matières sèches de 1%.

30

Cette composition est une dispersion aqueuse d'un copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique neutralisé



par les ions  $\text{Na}^+$  (ionomère).

Bain 12) : même composition que pour le bain 11) mais diluée jusqu'à une concentration en matières sèches (copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique neutralisé par les ions  $\text{Na}^+$ ) de 4%.

Plusieurs essais en blanc sont également réalisés pour démontrer la différence entre les fibres traitées suivant l'invention et des fibres de l'état de la technique traitées avec des agents surfactants connus. Ces agents n'entrent pas dans la définition des polymères comportant des monomères oléfiniques et comportant des groupes polaires :

15

Blanc A : Composition comprenant 4% d'agent mouillant à base de Siloxane modifié (utilisé pour rendre les fibres de polypropylène hydrophiles) de la société SCHILL UND SEILACHER.

20

Blanc B : Composition comprenant 4% de Lurol PP-5030-30% (mélange d'émulsifiants, lubrifiants et antistatiques) de la société GOULSTON TECHNOLOGIES

25 Blanc C : Composition comprenant 4% d'hexanol (couramment utilisé comme agent mouillant).

#### Préparation des fibres de polypropylène

Des granulés de résine de polypropylène standard (point de fusion  $165^{\circ}\text{C}$ , indice de fluidité ou "melt flow index" (MFI) de 25) sont chauffés dans une extrudeuse (la température en bout d'extrudeuse variant entre  $240^{\circ}\text{C}$  et  $280^{\circ}\text{C}$ ) et filées de manière classique.

Les fibres sont alors étirées avec des équipements classiques.

Suivant un premier procédé de préparation, le filage et l'étirage des fibres sont réalisés de manière discontinue. Suivant un autre procédé de préparation, le  
5 filage et l'étirage sont réalisés de manière continue.

Les fibres ont alors les caractéristiques suivantes :

- titre : 1.18 dtex
- 10 - ténacité : 730 N/mm<sup>2</sup>
- module initial : 7460 N/mm<sup>2</sup>
- élongation à la rupture : 19.0 %

Après étirage, les fibres sont imprégnées d'un des bains de traitement décrits ci-dessus par contact avec  
15 un rouleau applicateur plongeant dans le bain de traitement. La quantité de matière sèche du bain de traitement appliquée sur les fibres par ce traitement est d'environ 0.15% à 1.5% en poids par rapport au poids de fibre.

Cette concentration est mesurée par résonance  
20 magnétique nucléaire (RMN) à l'aide d'un appareil commercial OXFORD NMR QP 20+. Cet équipement est utilisé de manière standard pour quantifier les finitions de surfaces appliquées sur les fibres, notamment dans la technologie textile. Cet appareil est conçu pour déterminer la  
25 concentration d'un composant déterminé, qui contient des protons dans sa structure moléculaire.

Des essais comparatifs sont également effectué :  
1° sans l'imprégnation dans le bain de traitement,  
2° avec imprégnation dans des compositions de surfactants  
30 (Blanc A, Blanc B et Blanc C)

Les fibres sont ensuite coupées de manière classique à une longueur de 8 mm avant d'être utilisées dans les mélanges de matériaux de construction.

Dans les exemples 1 à 6 ci-après, l'imprégnation

avec le bain de traitement est réalisée après l'étirage des fibres, mais il est également possible de réaliser ce traitement pendant l'étape d'étirage ou directement après le filage, avant étirage des fibres. Dans l'exemple 1 bis  
5 ci-dessous, le traitement a été effectué entre l'étape de filage et l'étape d'étirage des fibres.

EXEMPLES 1 A 6 et 1bis

10 Préparation des mélanges et mise en œuvre sur machine Hatschek.

Les composés suivants sont mélangés dans de l'eau :

- 15 - 77.2 % de ciment,  
- 1.8 % de fibres de polypropylène traitées en surface avec l'un des bains décrits ci-dessus,  
- 3.0 % de pâte de cellulose Kraft raffinée jusqu'à 65°SR (Schopper-Riegler),  
20 - 3.0 % de silice amorphe, et  
- 15% de cendres volantes.

Les concentrations données sont les concentrations en solides par rapport à la matière sèche totale.

25 On dilue cette suspension avec de l'eau jusqu'à une concentration de 30 g par litre et on la transfère ensuite au cuvier d'une machine Hatschek.

Peu avant l'introduction de la suspension dans le cuvier, on ajoute 200 ppm d'un agent de floculation de type  
30 polyacrylamide pour améliorer la rétention du ciment.

On produit des plaques à l'aide de la machine par 22 tours du cylindre de formage.

Les plaques sont ensuite pressées entre des moules en acier huilé dans une presse sous une pression

spécifique appliquée de 180 bars (17.7 MPa), jusqu'à une épaisseur moyenne de 5.5 mm.

On fait durcir les feuilles sous couverture de matière plastique pendant 28 jours dans une humidité  
5 relative de 100% à 20°C.

#### Essais mécaniques de résistance à la flexion et à la fissuration

On exécute les essais mécaniques à l'état sec, à  
10 l'air. On détermine tout d'abord la résistance en flexion des échantillons sur une machine d'essai mécanique au cours d'un essai classique de flexion sur trois points.

L'appareil enregistre la courbe contrainte-déformation. Le travail de rupture sous charge  
15 maximum (IMOR) exprimé en joules par m<sup>2</sup> (J/m<sup>2</sup>) est l'intégrale de la fonction contrainte-déformation jusqu'à la charge de rupture.

On détermine également la résistance à la fissuration par un test sévère conçu pour provoquer des  
20 fissures le long des bords des produits fibres-ciment (test de "cracking").

Des fissures sont obtenues en créant artificiellement un gradient d'humidité entre les bords et la partie centrale des plaques par un séchage différentiel  
25 entre les zones extérieures et intérieures du produit.

A cet effet, une série de plaques fibres-ciment fabriquée sur une machine Hatschek, comprimées et laissées à durcir sous atmosphère humide pendant 28 jours comme décrit ci-dessus sont découpées en carrés de 30 x 30 cm et  
30 empilées les unes sur les autres, un intercalaire étant inséré toutes les 10 pièces.

Le dessus et le dessous de la pile (environ 40 plaques) sont pourvus de deux plaques de recouvrement appropriées non absorbantes en matière telle que l'acier ou

le polyester. La pile est placée dans une étuve ventilée à 60°C pendant 24 h.

Des fissures apparaissent alors sur les bords des plaques. Les plaques sont examinées une à une et les 5 longueurs des fissures visibles à l'œil nu sont mesurées. Les longueurs des fissures de chaque plaque sont additionnées et totalisées par 5 plaques.

Les résultats sont donnés au tableau I ci-après.

TABLEAU I

Traitements		Propriétés mécaniques des plaques en fibres- ciment comprimées	
		Travail de rupture (IMOR) (J/m <sup>2</sup> )	Longueur totale des fissures pour 5 plaques (cm)
Aucun		1174	15.9
Bain 1 Après étirage	0.8	1490 (+27%)	7.0 (-56%)
Bain 1 Avant étirage		1450 (+24%)	8.1 (-49%)
Bain 2 Après étirage	1.3	1564 (+33%)	2.5 (-84%)
Bain 3 Après étirage	1.3	1913 (+63%)	9.7 (-39%)
Bain 4 Après étirage	0.5	1394 (+19%)	6.2 (-61%)
Bain 5 Après étirage	1.4	2054 (+75%)	6.8 (-57%)
Bain 6 Après étirage	0.6	1511 (+29%)	7.1 (-55%)
Blanc A		1050	14
Blanc B		950	16
Blanc C		980	16

On peut déduire du tableau I ci-dessus, que les produits en fibres-ciment comprimés renforcés par des fibres de polypropylène traitées en surface par l'un des 6 bains décrits, présentent un travail de rupture plus important  
5 (augmentation de 19 à 75 %) que celui du produit en fibres-ciment utilisant les mêmes fibres de polypropylène mais non traitées.

Cette amélioration du travail de rupture est également marquée par rapport aux produits en fibres-ciment  
10 dont les fibres de polypropylène ont été traitées avec un surfactant (Blanc A, B, ou C).

De même, les produits suivant l'invention, présentent lors du test de "cracking" une diminution importante de la longueur totale des fissures mesurée (de  
15 39 à 84 % suivant les cas), que ce soit par rapport au produit comportant des fibres qui n'ont pas subi de traitement ou par rapport aux produits comportant des fibres qui ont subi un traitement à l'aide d'un des blancs A à C.

## 20 EXEMPLES 7 A 12

### Préparation des mélanges et mise en œuvre sur machine Hatschek.

Le même procédé de préparation que celui décrit  
25 pour les exemples 1 à 6 est utilisé ici, mis à part le fait que les produits ne sont pas comprimés.

Les plaques produites à l'aide de la machine Hatschek sont donc directement mises à durcir sans étape de pressage intermédiaire.

30 Les résultats sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

Traitements		Propriétés mécaniques des plaques en fibres-ciment non comprimées	
		Travail de rupture (IMOR) (J/m <sup>2</sup> )	Longueur totale des fissures mesurée pour 5 plaques (cm)
Aucun		360	52.3
Bain 7	0.17	1027 (+185%)	42.5 (-19%)
Bain 8	0.25	1320 (+267%)	39.9 (-24%)
Bain 9		1136 (+215%)	
Bain 10		1925 (+433%)	
Bain 11		1313 (+265%)	
Bain 12		1089 (+202%)	
Blanc A		370	52
Blanc B		380	49
Blanc C		302	55

5

De même que pour les produits en fibres-ciment comprimés, pour les produits non comprimés on peut déduire du tableau II ci-dessus, que le traitement de surface des fibres de polypropylène ordinaire par l'un des bains 7 à 12



décrits ci-dessus, procure au produit fini une augmentation importante du travail de rupture (augmentation de 202 à 403 % par rapport au produit dont les fibres n'ont pas subi de traitement). Cette amélioration du travail de rupture est également marquée par rapport aux produits en fibres-ciment dont les fibres de polypropylène ont été traitées avec un surfactant (Blanc A, B, ou C). De même, les valeurs mesurées de longueur totale des fissures pour les produits non comprimés suivant l'invention montrent une diminution de 19 et 24 % par rapport au produit dont les fibres n'ont pas subi de traitement. Cette amélioration de la fissuration s'observe également par rapport aux produits dont les fibres ont été traitées avec l'un des Blancs A à C.

L'invention permet donc avec un traitement de surface, simple et non coûteux, des fibres de polypropylène, d'augmenter le travail de rupture et d'améliorer la résistance à la fissuration des produits en fibres-ciment renforcés par ces fibres. Ce traitement peut être appliqué à tout type de fibre de polypropylène.

Les effets de ce traitement sont particulièrement inattendus. Malgré le très court temps de contact des fibres avec la composition du bain de traitement, l'adhésion des particules sur la fibre semble être importante. Ces effets sont d'autant plus inattendus que, malgré le mélange des fibres et du ciment dans une grande quantité d'eau et sous agitation importante, lors de la fabrication des produits en fibres-ciment, l'effet du traitement des fibres est conservé.

Il est de plus à noter que ces résultats sont obtenus lorsque les produits en fibres-ciment sont soumis à des épreuves dans les conditions les plus défavorables pour la mesure du travail de rupture, c'est-à-dire à l'état sec à l'air.

## R E V E N D I C A T I O N S

-----

5           1- Fibre de polypropylène pour le renforcement  
de produits en fibres-ciment, caractérisée en ce qu'elle  
comporte en surface, un dépôt de polymère organique  
comportant des monomères oléfiniques et comportant des  
groupes polaires, ce dépôt étant appliqué par traitement de  
10 surface à l'aide d'une dispersion aqueuse de ce polymère.

          2.- Fibre suivant la revendication 1,  
caractérisée en ce que ledit polymère organique est choisi  
parmi les homopolymères et copolymères de monomères  
oléfiniques modifiés après synthèse par des groupes  
15 polaires.

          3.- Fibre suivant l'une quelconque des  
revendications précédentes, caractérisée en ce que les dits  
groupes polaires sont choisis parmi l'anhydride maléique,  
l'acide acrylique, ou l'acide méthacrylique.

20           4.- Fibre suivant l'une quelconque des  
revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit  
polymère organique est choisi parmi les homopolymères et  
copolymères de monomères oléfiniques modifiés par oxydation.

          5.- Fibre suivant l'une quelconque des  
25 revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit  
polymère organique est choisi parmi les copolymères d'un  
monomère oléfinique et d'un monomère polaire, éventuellement  
neutralisé par des ions.

          6.- Fibre suivant l'une quelconque des  
30 revendications précédentes, caractérisée en ce que le denier  
(d) des fibres de polypropylène est compris entre 0.5 et  
10.

          7.- Fibre suivant l'une quelconque des  
revendications précédentes, caractérisée en ce que la

longueur des fibres de polypropylène est comprise entre 2 et 20 mm.

8.- Fibre suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit  
5 dépôt représente de 0.05 à 5 % en poids de matière sèche par rapport à la matière sèche de la fibre.

9.- Procédé de traitement de surface de fibres de polypropylène pour le renforcement de produits en fibres-ciment, caractérisé en ce que les fibres sont mises en  
10 contact avec une dispersion aqueuse de polymères organiques comportant des monomères oléfiniques et comportant des groupes polaires.

10.- Procédé suivant la revendication précédente, caractérisé en ce que ladite dispersion aqueuse  
15 comporte de 0.5 à 40 % de polymères organiques comportant des monomères oléfiniques et des groupes polaires.

11.- Produit façonné en fibres-ciment fabriqué au moyen d'une composition à prise hydraulique comprenant de l'eau, des liants hydrauliques et des fibres de  
20 renforcement suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8.

12.- Produit façonné en fibres-ciment fabriqué au moyen d'une composition à prise hydraulique comprenant de l'eau, des liants hydrauliques et des fibres de  
25 renforcement traitées avec le procédé de traitement suivant l'une quelconque des revendications 9 et 10.

13.- Produit suivant l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisé en ce qu'il comprend de 1 à 5% en poids par rapport au mélange sec total initial,  
30 de fibres de renforcement.

14.- Produit suivant l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il consiste en une plaque ondulée ou plane.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/BE 98/00149

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C04B16/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 225 036 A (MTA TERMESZETTU DOMANYI KUTATO ;EPITESTUDOMANYI INTEZET (HU)) 10 June 1987 see page 3, line 14 - page 6, line 25; claim 6; examples 1,4 ---	1,3,9, 11,12
X	EP 0 535 373 A (DAIWABO CREATE KK) 7 April 1993 see page 9, line 26; table 3 ---	1,9,11, 12
A	US 4 952 631 A (MCALPIN JAMES J ET AL) 28 August 1990 see column 3, line 38 - column 4, line 45; example 1 --- -/--	1,9,11, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 1999

Date of mailing of the international search report

22/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rauscher, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/BE 98/00149

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 219 579 A (BARRETT DAVE D JR)  29 April 1987  see column 4, line 8 - column 5, line 21;  claims 1,2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1,9,11,  12</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

i. national Application No

PCT/BE 98/00149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0225036 A	10-06-1987	NONE	
EP 0535373 A	07-04-1993	AT 129992 T	15-11-1995
		CA 2077395 A	02-04-1993
		CN 1071652 A	05-05-1993
		DE 69205942 D	14-12-1995
		DE 69205942 T	04-07-1996
		DE 69206565 D	18-01-1996
		DE 69206565 T	02-05-1996
		DK 537129 T	04-03-1996
		EP 0537129 A	14-04-1993
		ES 2080476 T	01-02-1996
		FI 923503 A	02-04-1993
		GR 3018655 T	30-04-1996
		HU 214790 B	28-05-1998
		JP 2633763 B	23-07-1997
		JP 5170497 A	09-07-1993
		JP 2633772 B	23-07-1997
		JP 5319888 A	03-12-1993
		MX 9204566 A	01-04-1993
		MX 9205584 A	01-04-1993
		PL 170636 B	31-01-1997
		SK 241092 A	08-03-1995
		US 5338357 A	16-08-1994
		ZA 9205720 A	03-03-1993
US 4952631 A	28-08-1990	US 4710540 A	01-12-1987
		US 4861812 A	29-08-1989
		AU 6846487 A	28-07-1987
		CA 1277082 A	27-11-1990
		DK 460587 A	03-09-1987
		EP 0228365 A	08-07-1987
		JP 63502993 T	02-11-1988
		WO 8704144 A	16-07-1987
EP 0219579 A	29-04-1987	US 4541870 A	17-09-1985

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No  
PCT/BE 98/00149

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C04B16/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 225 036 A (MTA TERMESZETTU DOMANYI KUTATO ; EPITESTUDOMANYI INTEZET (HU)) 10 juin 1987 voir page 3, ligne 14 - page 6, ligne 25; revendication 6; exemples 1,4 ---	1,3,9, 11,12
X	EP 0 535 373 A (DAIWABO CREATE KK) 7 avril 1993 voir page 9, ligne 26; tableau 3 ---	1,9,11, 12
A	US 4 952 631 A (MCALPIN JAMES J ET AL) 28 août 1990 voir colonne 3, ligne 38 - colonne 4, ligne 45; exemple 1 --- --/--	1,9,11, 12

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 janvier 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/01/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rauscher, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête Internationale No

PCT/BE 98/00149

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 219 579 A (BARRETT DAVE D JR)</p> <p>29 avril 1987</p> <p>voir colonne 4, ligne 8 - colonne 5, ligne 21; revendications 1,2</p> <p>-----</p>	<p>1,9,11,12</p>



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête Internationale No

PCT/BE 98/00149

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0225036 A	10-06-1987	AUCUN	
EP 0535373 A	07-04-1993	AT 129992 T	15-11-1995
		CA 2077395 A	02-04-1993
		CN 1071652 A	05-05-1993
		DE 69205942 D	14-12-1995
		DE 69205942 T	04-07-1996
		DE 69206565 D	18-01-1996
		DE 69206565 T	02-05-1996
		DK 537129 T	04-03-1996
		EP 0537129 A	14-04-1993
		ES 2080476 T	01-02-1996
		FI 923503 A	02-04-1993
		GR 3018655 T	30-04-1996
		HU 214790 B	28-05-1998
		JP 2633763 B	23-07-1997
		JP 5170497 A	09-07-1993
		JP 2633772 B	23-07-1997
		JP 5319888 A	03-12-1993
		MX 9204566 A	01-04-1993
		MX 9205584 A	01-04-1993
		PL 170636 B	31-01-1997
		SK 241092 A	08-03-1995
		US 5338357 A	16-08-1994
		ZA 9205720 A	03-03-1993
US 4952631 A	28-08-1990	US 4710540 A	01-12-1987
		US 4861812 A	29-08-1989
		AU 6846487 A	28-07-1987
		CA 1277082 A	27-11-1990
		DK 460587 A	03-09-1987
		EP 0228365 A	08-07-1987
		JP 63502993 T	02-11-1988
		WO 8704144 A	16-07-1987
EP 0219579 A	29-04-1987	US 4541870 A	17-09-1985

**DERWENT-ACC-NO:** 1999-619947

**DERWENT-WEEK:** 200761

*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Polypropylene fibers for  
reinforcement of fiber-cement  
products

**INVENTOR:** DE LHONEUX B ; VIDTS D

**PATENT-ASSIGNEE:** REDCO SA[REDCN]

**PRIORITY-DATA:** 1997EP-203209 (October 15, 1997)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
WO 9919268 A1	April 22, 1999	FR
AU 9894250 A	May 3, 1999	EN
EP 909746 A1	April 21, 1999	FR
BR 9813058 A	August 15, 2000	PT
EP 1047647 A1	November 2, 2000	FR
HU 200003808 A2	March 28, 2001	HU
MX 2000003257 A1	November 1, 2000	ES
JP 2001519318 W	October 23, 2001	JA
EP 1047647 B1	March 17, 2004	FR
DE 69822512 E	April 22, 2004	DE
ES 2216313 T3	October 16, 2004	ES
MX 225809 B	January 25, 2005	ES
HU 225769 B1	August 28, 2007	HU

**DESIGNATED-STATES:** AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA  
 CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GE  
 GH GM HR HU ID IL IS JP KE KG KP  
 KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG  
 MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD  
 SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG  
 US UZ VN YU Z W AT BE CH CY DE DK  
 EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE  
 LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG  
 ZW AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB  
 GR IE IT LI LT LU LV MC NL PT RO  
 SE SI AT BE CH DE DK ES FR GB GR  
 IE IT LI LT LU NL PT SI AT BE CH  
 DE DK ES FR GB GR IE IT LI LT LU  
 NL P T SI

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
WO1999019268A1	N/A	1998WO- BE00149	October 8, 1998
EP 909746A1	N/A	1997EP- 203209	October 15, 1997
AU 9894250A	N/A	1998AU- 094250	October 8, 1998
BR 9813058A	N/A	1998BR- 013058	October 8, 1998
DE 69822512E	N/A	1998DE- 622512	October 8, 1998
EP 1047647A1	N/A	1998EP- 947244	October 8, 1998
EP 1047647B1	N/A	1998EP- 947244	October 8, 1998
BR 9813058A	N/A	1998WO- BE00149	October 8, 1998
EP 1047647A1	N/A	1998WO- BE00149	October 8, 1998

HU 200003808A2	N/A	1998WO- BE00149	October 8, 1998
JP2001519318W	N/A	1998WO- BE00149	October 8, 1998
EP 1047647B1	N/A	1998WO- BE00149	October 8, 1998
DE 69822512E	N/A	1998WO- BE00149	October 8, 1998
MX 225809B	N/A	1998WO- BE00149	October 8, 1998
HU 225769B1	N/A	1998WO- BE00149	October 8, 1998
HU 200003808A2	N/A	2000HU- 003808	October 8, 1998
HU 225769B1	N/A	2000HU- 003808	October 8, 1998
JP2001519318W	N/A	2000JP- 515845	October 8, 1998
MX2000003257A1	N/A	2000MX- 003257	April 3, 2000
MX 225809B	Based on	2000MX- 003257	April 3, 2000

**INT-CL-CURRENT :**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C04B16/06 20060101
CIPP	C04B16/06 20060128
CIPS	C04B16/06 20060101
CIPS	C04B20/10 20060101
CIPS	C04B28/02 20060101
CIPN	C04B111/12 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** WO 9919268 A1

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Polypropylene fibers having a surface layer of an organic polymer containing polar groups for use as reinforcing fibers in fiber-cement products.

DESCRIPTION - Polypropylene fibers for the reinforcement of fiber-cement products are coated with a layer of an organic polymer (I) comprising olefinic monomers and containing polar groups. The deposited coating is formed by treating the surface with an aqueous dispersion of the polymer.

USE - The products are especially made in the form of corrugated or flat fiber cement sheets, pipes, etc., for building applications.

ADVANTAGE - The modified polypropylene fibers can be used as a replacement for environmentally hazardous asbestos fibers in the production of fiber-cement articles. The PP fibers have good dispersibility in the hydraulic cement mix, have good mechanical properties and adhesion to the cement matrix, and a low production cost. The fiber-cement products have high mechanical strength and good resistance to cracking in service.

**EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

POLYMERS

The polymer (I) is selected, e.g., from:

(Ia) homopolymers and copolymers of olefinic monomers modified after synthesis by polar groups such as

maleic anhydride, acrylic acid or methacrylic acid;

(Ib) homopolymers and copolymers of olefinic monomers modified by oxidation; or

(Ic) copolymers of an olefinic monomers and a polar monomer, optionally neutralized by ions.

The polypropylene fibers preferably have a denier (d) of 0.5-10 and a length of 2-20 mm. The surface deposit on the fibers preferably makes up 0.05 - 5 % of the dry weight of the fibers. The surface modified fibers are prepared by contacting the polypropylene fibers with a 0.5-40 % aqueous dispersion of the polymer (I).

#### INORGANIC CHEMISTRY

The reinforced products are made by mixing water, a hydraulic binder and the surface-modified reinforcing fibers and allowing the mixture to set. Preferably, the reinforcing fibers make up 1-5 wt. % of the total dry weight of the initial mixture.

A treatment bath was made comprising Composition No. M59840K (RTM Michelman International and Co., aqueous dispersion comprising an ethylene-propylene copolymer grafted with maleic anhydride of the type A-C X 597 (RTM Allied Signal)), diluted to 4 % solids with water and with the addition of 0.1 % Silwet L-77 (RTM OSI Specialities, surfactant). Fibers were spun from standard grade polypropylene with a melting point of 165 degrees C and a melt flow index of 25, the fibers drawn using conventional equipment to form fibers with a titer of 1.18 dtex, tenacity 730 N/mm<sup>2</sup>, initial modulus 7460 N/mm<sup>2</sup> and elongation at rupture 19.0 %.

The fibers were impregnated by contact with a roller applicator dipping into the treatment bath followed by drying to give a surface layer of 1.3 wt. % of the

treatment agent on total dry weight of the fibers. The fibers were chopped to a length of 8 mm.

An aqueous suspension was made comprising (on total weight of dry material) cement (77.2 %), treated polypropylene fibers (1.8 %), Kraft cellulose pulp refined to 65 degrees S.R. (3.0 %), amorphous silica (3.0 %) and fly ash (15 %), diluted with water to 30 g/l and then transferred to the trough of a Hatschek machine together with 200 ppm of a polyacrylamide type flocculating agent to improve the retention of the cement.

Fiber cement sheets were made during 22 revolutions of the forming cylinder, then the sheets were compressed between oiled steel plates in a press at an applied pressure of 180 bars to an average thickness of 5.5 mm. The sheets were dried under plastic covering sheets at 20 degrees C/100 % R.H. for 28 days.

The stress-strain curve for the sheets was measured to determine the breaking force under maximum load and the resistance to cracking was determined using a differential drying test to create an artificial humidity gradient in the material.

The results were as follows, with the results for sheets made with untreated polypropylene fibers given (in brackets) for comparison:

Breaking force 1913 (1174) J/m<sup>2</sup>;

total length of cracks for 5 plaques 9.7 (15.9) cm.

**TITLE-TERMS:** POLYPROPYLENE REINFORCED CEMENT PRODUCT

**DERWENT-CLASS:** A14 A17 A93 F01 L02

**CPI-CODES:** A04-G01E; A04-G03E; A12-R01A; F01-D05; L02-D05;

**ENHANCED-POLYMER-INDEXING:** Polymer Index [1.1] 018 ;  
G0044 G0033 G0022 D01 D02  
D12 D10 D51 D53 D58 D83  
R00964 1145; H0000; S9999  
S1070\*R; P1150; P1343;

Polymer Index [1.2] 018 ;  
ND01; K9892; Q9999 Q7001  
Q6995; K9676\*R; K9574  
K9483; B9999 B4091\*R B3838  
B3747; B9999 B3849\*R B3838  
B3747;

Polymer Index [1.3] 018 ;  
B9999 B5447 B5414 B5403  
B5276;

Polymer Index [2.1] 018 ;  
G0022\*R D01 D51 D53;  
H0000; H0011\*R; M9999  
M2437\*R; S9999 S1025  
S1014;

Polymer Index [2.2] 018 ;  
G0022\*R D01 D51 D53;  
H0011\*R; K9734; S9999  
S1025 S1014;

Polymer Index [2.3] 018 ;  
G0044 G0033 G0022 D01 D02  
D12 D10 D51 D53 D58 D82  
R00326 1013; G0044 G0033  
G0022 D01 D02 D12 D10 D51  
D53 D58 D83 R00964 1145;  
G0760 G0022 D01 D23 D22  
D31 D42 D51 D53 D59 D65



D75 D84 F39 E00 E01 H0146  
R00843 790; H0033 H0011;  
S9999 S1025 S1014; H0088  
H0011; P1150;

Polymer Index [2.4] 018 ;  
ND01; K9892; Q9999 Q7001  
Q6995; K9676\*R; K9574  
K9483; B9999 B4091\*R B3838  
B3747; B9999 B3849\*R B3838  
B3747;

Polymer Index [2.5] 018 ;  
K9518 K9483;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1999-180900